

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-259810

(43)Date of publication of application : 08.10.1996

(51)Int.Cl. C08L 79/00  
B29D 7/00  
C08L 79/08  
H01L 51/00  
// B29K 79:00

(21)Application number : 07-067514

(71)Applicant : NITTO DENKO CORP

(22)Date of filing : 27.03.1995

(72)Inventor : UETANI YOSHIHIRO  
NAKAMURA MASAO  
ABE MASAO

## (54) ELECTRICALLY SEMICONDUCTOR RESIN SHEET AND ITS PRODUCTION

### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To obtain a special electrically semiconductive resin sheet having unique electrical conductivity, that is, having different surface resistivities between the obverse side and the reverse side, especially surface resistivity on one side at least 10 times that of the other side in spite that the material is homogeneous and to provide a method for producing such an electrically semiconductive resin sheet.

**CONSTITUTION:** This resin sheet is obtained from a polymer blend consisting of a polyimide and a dope-state polyaniline. In this sheet, the surface resistivity of one side is at least 10 times that of the other side. This kind of electrically semiconductive resin sheet can be prepared preferably by casting a film-making solution on a substrate to form a layer of the solution on the substrate and subsequently heating the layer in a state tightly adhered to the substrate without peeling the layer from the substrate to imidate the polyamic acid and then peeling the formed resin sheet from the substrate to obtain the objective sheet. The film-making solution is obtained by compounding a polyamic acid, a polyaniline of a dedoped state and a dopant which can make the polyaniline electrically conductive by adding it.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 01.08.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3467345

[Date of registration] 29.08.2003

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-259810

(43) 公開日 平成8年(1996)10月8日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 79/00	L Q Z		C 0 8 L 79/00	L Q Z
B 2 9 D 7/00		7726-4F	B 2 9 D 7/00	
C 0 8 L 79/08	L R C		C 0 8 L 79/08	L R C
H 0 1 L 51/00			H 0 1 L 29/28	
// B 2 9 K 79:00				
審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全 8 頁)				

(21) 出願番号 特願平7-67514

(22) 出願日 平成7年(1995)3月27日

(71) 出願人 000003964

日東電工株式会社

大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号

(72) 発明者 植谷 慶裕

大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東  
電工株式会社内

(72) 発明者 中村 正雄

大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東  
電工株式会社内

(72) 発明者 阿部 正男

大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東  
電工株式会社内

(74) 代理人 弁理士 牧野 逸郎

(54) 【発明の名称】 半導電性樹脂シート及びその製造方法

## (57) 【要約】

【目的】材質が均一でありながら、表裏面で異なる表面抵抗率を有し、特に、一方の表面の表面抵抗率が他方の表面の表面抵抗率の少なくとも10倍であるような特異な導電性を有する半導電性樹脂シートと、そのような半導電性樹脂シートを製造する方法を提供することにある。

【構成】本発明による導電性樹脂シートは、ポリイミドとドーブ状態のポリアニリンとのポリマーブレンドからなり、一方の表面の表面抵抗率が他方の表面の表面抵抗率の少なくとも10倍である。このような半導電性樹脂樹脂シートは、好ましくは、ポリアミド酸と脱ドーブ状態のポリアニリンとこのポリアニリンをドーピングして導電性とすることができるドーパントを含む製膜溶液を基材上にキャストイングし、基材上に上記溶液の層を形成し、次いで、その層を基材から剥離することなく、基材に密着させたまま、加熱して、上記ポリアミド酸をイミド化した後、基材上に形成された樹脂シートを基材から剥離することによって得ることができる。

**【特許請求の範囲】**

【請求項 1】ポリイミドとドーブ状態のポリアニリンとのポリマーブレンドからなり、一方の表面の表面抵抗率が他方の表面の表面抵抗率の少なくとも 10 倍である半導電性樹脂シート。

【請求項 2】ポリアニリンを 1～90 重量%含む請求項 1 記載の半導電性樹脂シート。

【請求項 3】ポリアミド酸と脱ドーブ状態のポリアニリンを含む製膜溶液を基材上にキャストイングし、基材上に上記溶液の層を形成し、次いで、その層を基材から剥離することなく、基材に密着させたまま、加熱して、上記ポリアミド酸をイミド化した後、基材上に形成された樹脂シートを基材から剥離し、次いで、上記ポリアニリンをドーピングして導電性としてすることができるドーパントに上記樹脂シートを接触させることを特徴とする一方の表面の表面抵抗率が他方の表面の表面抵抗率の少なくとも 10 倍である半導電性樹脂シートの製造方法。

【請求項 4】ポリアミド酸と脱ドーブ状態のポリアニリンとこのポリアニリンをドーピングして導電性としてすることができるドーパントを含む製膜溶液を基材上にキャストイングし、基材上に上記溶液の層を形成し、次いで、その層を基材から剥離することなく、基材に密着させたまま、加熱して、上記ポリアミド酸をイミド化した後、基材上に形成された樹脂シートを基材から剥離することを特徴とする一方の表面の表面抵抗率が他方の表面の表面抵抗率の少なくとも 10 倍である半導電性樹脂シートの製造方法。

【請求項 5】半導電性樹脂シートがポリアニリンを 1～90 重量%の範囲にて含む請求項 3 又は 4 記載の半導電性樹脂シートの製造方法。

【請求項 6】製膜溶液を 250～400℃の温度に加熱する請求項 3 又は 4 記載の半導電性樹脂シートの製造方法。

**【発明の詳細な説明】****【0001】**

【産業上の利用分野】本発明は、表裏面で異なる表面抵抗率を有する半導電性樹脂シート及びその製造方法に関し、詳しくは、ポリイミドとドーブ状態のポリアニリンとのポリマーブレンドからなり、表裏面で異なる表面抵抗率を有する半導電性樹脂シートと、そのような半導電性樹脂シートの製造方法に関する。

【0002】このような特異な電気的性質を有する半導電性樹脂シートは、例えば、電池の電極材料、電磁シールド材、静電吸着用フィルム、帯電防止材、画像形成装置部品、電子デバイス等において好適に用いることができる。

**【0003】**

【従来の技術】従来、ポリイミドにカーボン、カーボン繊維、グラファイト、金属粒子、金属酸化物粒子等の導電性充填剤を配合することによって、ポリイミドを導電

性にすることができることは、既に知られている。しかしながら、これらの導電性充填剤をポリイミドに配合して、導電性を有するシートとしたとき、得られるシートは、機械特性に劣り、特に、シートに「しなやかさ」がなく、シートの加工時や使用時に、それに加わる張力に耐えることができず、切断したり、又は破れたりする問題がある。また、このような方法によれば、得られるポリイミドのシートにおいて、所要の表面抵抗率を再現性よく、且つ、均一に付与することが困難である。

【0004】更に、従来、知られているこのような導電性材料は、材料のすべての部分において、均一な抵抗値を有するものである。これに対して、それ自体で、例えば、表裏面で表面抵抗率の異なる半導電性シート、即ち、一方の表面が低い表面抵抗率を有し、他方の表面が高い表面抵抗率を有するような半導電性シートは、画像形成装置部品、電磁シールド材、帯電防止材等に有用であるが、このように表裏面で異なる表面抵抗率を有する半導電性シートは、従来、半導電性シート的一方の表面に金属を蒸着させたり、或いは表面抵抗率の異なる 2 つのシートを貼り合わせるという方法によって製造される。しかし、このような方法によれば、いずれも工程が煩雑であり、また、そのようにして得られるシートには、抵抗値や材質が不連続である面が内部に存在するという問題がある。

**【0005】**

【発明が解決しようとする課題】本発明は、従来の半導電性シートにおける上述したような問題を解決するためになされたものであって、材質が均一でありながら、表裏面で異なる表面抵抗率を有し、特に、一方の表面の表面抵抗率が他方の表面の表面抵抗率の少なくとも 10 倍であるような特異な導電性を有する半導電性樹脂シートと、そのような半導電性樹脂シートを製造する方法を提供することを目的とする。

**【0006】**

【課題を解決するための手段】本発明による半導電性樹脂シートは、ポリイミドとドーブ状態のポリアニリンとのポリマーブレンドからなり、一方の表面の表面抵抗率が他方の表面の表面抵抗率の少なくとも 10 倍であることを特徴とするものである。

【0007】このような特異な電気的性質を有する半導電性樹脂シートは、本発明による第 1 の方法に従って、ポリアミド酸と脱ドーブ状態のポリアニリンを含む製膜溶液を基材上にキャストイングし、基材上に上記溶液の層を形成し、次いで、その層を基材から剥離することなく、基材に密着させたまま、加熱して、上記ポリアミド酸をイミド化した後、基材上に形成された樹脂シートを基材から剥離し、次いで、上記ポリアニリンをドーピングして導電性としてすることができるドーパントに上記樹脂シートを接触させることによって得ることができる。

【0008】また、本発明による第 2 の方法に従って、

ポリアミド酸と脱ドーブ状態のポリアニリンとこのポリアニリンをドーピングして導電性とする事ができるドーパントを含む製膜溶液を基材上にキャストイングし、基材上に上記溶液の層を形成し、次いで、その層を基材から剥離することなく、基材に密着させたまま、加熱して、上記ポリアミド酸をイミド化した後、基材上に形成された樹脂シートを基材から剥離することによっても、得ることができる。

【0009】本発明によるこのような半導電性シートにおいて、樹脂シートは、ポリイミドとポリアニリンとの合計量の1~90重量%を占めるのが好ましい。また、上記第1及び第2の方法において、基材上の製膜溶液を加熱する際、その加熱温度は、250~400℃の範囲であることが好ましい。本発明によるこのような半導電性樹脂シートは、一方の表面の表面抵抗率が $10^3 \sim 10^{11} \Omega/\square$ の範囲にあり、他方の表面の表面抵抗率が $10^9 \sim 10^{14} \Omega/\square$ の範囲にあり、且つ、一方の表面の表面抵抗率が他方の表面の表面抵抗率の少なくとも10倍である。

【0010】本発明の方法において、上述したように、製膜溶液を適宜の基材、例えば、ガラス、金属、樹脂等からなるシートの表面や、又はガラス、金属、樹脂等からなる管の外表面又は内表面上にキャストイングし、乾燥させ、加熱することによって、樹脂シートを得ることができる。上記管状の基材を用いるときは、チューブ状の製品を得ることができるが、本発明においては、このようなチューブ状の製品もシートに含めることとする。

【0011】ポリアミド酸は、既に知られているように、テトラカルボン酸二無水物又はその誘導体とジアミンとのほぼ等モル混合物を有機極性溶媒に溶解させ、溶液状態で反応させることによって、溶液として得ることができる。従って、ポリアミド酸は、ポリイミドの前駆体として調製されるものであって、このようなポリアミド酸を加熱することによって、不溶不融のポリイミドを形成する。

【0012】本発明によれば、このようなポリアミド酸として、特に、芳香族テトラカルボン酸二無水物と芳香族ジアミンとの反応によって得られるポリアミド酸が好ましく用いられる。ポリアミド酸の調製において、上記芳香族テトラカルボン酸二無水物としては、例えば、ピロメリット酸二無水物、3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2,3,3',4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2,3,6,7-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、1,2,5,6-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、1,4,5,8-ナフタレンテトラカルボン酸二

無水物、2,2'-ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)プロパン二無水物、ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)スルホン二無水物等を挙げることができる。これらは単独で用いられてもよく、また、複数が併用されてもよい。

【0013】上記芳香族ジアミンとしては、例えば、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、3,3'-ジアミノジフェニルメタン、p-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、ベンチジン、3,3'-ジメトキシベンチジン、4,4'-ジアミノジフェニルスルホン、4,4'-ジアミノジフェニルスルフィド、4,4'-ジアミノジフェニルプロパン、2,2'-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン等を挙げることができる。これらも、単独で用いられてもよく、また、複数が併用されてもよい。

【0014】また、上記有機極性溶媒としては、例えば、N-メチル-2-ピリリドン、N,N'-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、ヘキサメチレンホスホルトリアミド等を挙げることができる。これらの有機極性溶媒には、必要に応じて、クレゾール、フェノール、キシレノール等のフェノール類、ヘキサン、ベンゼン、トルエン等の炭化水素類等を混合することができる。これらの溶剤も、単独で、又は2種以上の混合物として用いられる。

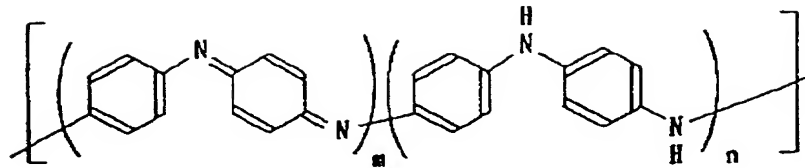
【0015】上記芳香族テトラカルボン酸二無水物と芳香族ジアミンを上記溶媒中で溶液状態で反応させて、ポリアミド酸の溶液を得る際の有機溶媒中での上記無水物とジアミンとからなる原料量の濃度は、通常、5~30重量%、好ましくは10~25重量%の範囲である。用いる無水物とジアミンともによるが、通常、80℃以下、好ましくは、5~50℃の範囲の温度で約2~10時間反応させることによって、ポリアミド酸を溶液として得ることができる。

【0016】芳香族テトラカルボン酸二無水物と芳香族ジアミンとを溶液状態で反応させるとき、反応の進行と共に、溶液の粘度が上昇するが、本発明においては、温度30℃にてN-メチル-2-ピリリドン溶液として測定した固有粘度が0.5以上のポリアミド酸溶液を調製し、これを用いることが好ましい。このように、固有粘度が0.5以上のポリアミド酸溶液を用いることによって、機械強度の信頼性がすぐれるシートを得ることができる。

【0017】次に、本発明において用いるポリアニリンは、一般式(1)

【0018】

【化1】



【0019】(式中、 $m$ 及び $n$ はそれぞれ繰り返し単位中のキノンジイミン構造単位及びフェニレンジアミン構造単位のマール分率を示し、 $0 < m < 1$ 、 $0 < n < 1$ 、 $m + n = 1$ である。)で表されるキノンジイミン構造単位及びフェニレンジアミン構造単位を主たる繰り返し単位として有し、脱ドーブ状態において溶剤に可溶性のポリアニリンである。以下、このようなポリアミドをキノンジイミン・フェニレンジアミン型ポリアニリンということがある。このようなポリアニリンの性質と製造については、特開平3-28229号公報に詳細に記載されている。

【0020】特に、本発明において用いるポリアニリンは、特開平3-28229号公報に記載されているように、脱ドーブ状態において457.9nmの波長の光で励起して得られるレーザー・ラマンスペクトルにおけるパラ置換ベンゼンの骨格振動のうち、 $1600\text{cm}^{-1}$ よりも高波数にあらわれる骨格延伸振動のラマン線の強度 $I_a$ と $1600\text{cm}^{-1}$ よりも低波数にあらわれる骨格延伸振動のラマン線強度 $I_b$ の比 $I_a/I_b$ が1.0以上であることが好ましい。更に、本発明において用いるポリアニリンは、 $N$ -メチルピロリドン中、 $30^\circ\text{C}$ で測定した極限粘度 $[\eta]$ が $0.40\text{dl/g}$ 以上であることが好ましい。かかるレーザー・ラマンスペクトル特性を有するポリアニリンは、特開平3-28229号公報に詳細に記載されているように、従来より知られているポリアニリンに比べて、高分子量であり、溶剤可溶性である点で区別され、更に、構造的にも区別され得る。

【0021】本発明において用いる上記キノンジイミン・フェニレンジアミン型ポリアニリンであって、脱ドーブ状態において有機溶剤に可溶性であり、所定の極限粘度と前述したレーザー・ラマンスペクトル特性を有するポリアニリンは、特開平3-28229号公報に詳細に記載されているように、酸解離定数 $pK_a$ 値が3.0以下であるプロトン酸の存在下に溶剤中にてアニリンに温度を $5^\circ\text{C}$ 以下、好ましくは $0^\circ\text{C}$ 以下の温度を保持しつつ、標準水素電極を基準とする還元半電池反応における起電力として定められる標準電極電位が $0.6\text{V}$ 以上である酸化剤の水溶液をアニリン1モル当たり、酸化剤の1モルを、酸化剤1分子を還元するのに必要な電子数で割った量として定義される当量で、2当量以上、好ましくは2~2.5当量徐々に加えて、上記プロトン酸にてドーブされたアニリンの酸化重合体(以下、ドーブされたポリアニリンという。)を生成させ、次いで、このドーブされたポリアニリンを塩基性物質によって脱ドーブすること

によって得ることができる。

【0022】このように、プロトン酸の存在下にアニリンを酸化重合して、ドーブ状態のポリアニリンを得、次いで、このポリアニリンを脱ドーブして得られるポリアニリンは、高分子量を有し、しかも、種々の有機溶剤に溶解する。かかる有機溶剤としては、 $N$ -メチル-2-ピロリドン、 $N,N$ -ジメチルアセトアミド、 $N,N$ -ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、スルホラン等を挙げることができる。このような脱ドーブされたポリアニリンの溶解度は、ポリアニリンの平均分子量や溶剤にもよるが、重合体の0.5~100%が溶解し、1~30重量%の溶液を得ることができる。

【0023】本発明によれば、前述したように、ポリアミド酸とポリアニリンとを含む製膜溶液を調製し、この製膜溶液を適宜の基材、例えば、ガラス板上にキャストし、製膜溶液の層を基材から剥離することなく、密着させたまま、加熱乾燥させて、ポリアミド酸をイミド化することによって、ポリイミドとポリアニリンとからなるポリマーブレンドのシートを得ることができる。ポリアミド酸をイミド化するには、既に知られているように、通常、上記溶液の層を $300^\circ\text{C}$ 以上の温度に加熱して、ポリアミド酸にイミド結合を生成させる。

【0024】本発明に従って、このように、ポリアミド酸とポリアニリンとを含む製膜溶液を基材にキャストし、基材上の溶液の層を基材に密着させた状態にて、溶液の層を加熱して、ポリアミド酸をイミド化させることによって、上記層が空気に露出されている面(以下、空気面ということがある。)と、基材に密着されて、空気との接触が遮断されている面(基材接触面ということがある。)とにおいて、ドーパントに対するポリアニリンの挙動が著しく異なる。

【0025】このようにして、本発明によれば、基材上にキャスト法にてポリマーブレンドからなる樹脂シートを製膜した後、得られた樹脂シートを基材から剥離し、次いで、ポリアニリンをドーピングして導電性を与えることができるドーパントによって上記樹脂シートをドーピングすることによって、得られる半導電性シートは、基材面と基材接触面とで異なる表面抵抗率を有し、通常、空気面の表面抵抗率は基材接触面の表面抵抗率の少なくとも10倍の表面抵抗率を有する。

【0026】ここに、基材から剥離した樹脂シートをドーピングするには、例えば、樹脂シートをドーパントを含む溶液に浸漬すればよい。また、本発明によれば、前

記ポリアミド酸とポリアニリンとを含む製膜溶液に予めポリアニリンをドーピングして導電性とすることができるドーパントを溶解させ、このような製膜溶液を基材にキャストし、基材上の製膜溶液の層を基材に密着させた状態にて、溶液の層を加熱して、ポリアミド酸をイミド化させることによって、ポリマーブレンドからなる樹脂シートを製膜した後、得られた樹脂シートを基材から剥離してもよい。この方法によっても、上記製膜溶液の層の空気面と基材接触面とでドーパントに対するポリアニリンの挙動が著しく異なるので、ポリアミド酸のイミド化の間に、同様に、基材面と基材接触面とで異なる表面抵抗を有する導電性シートを得ることができる。

【0027】このようにして、本発明によれば、簡単な方法によって、内部に材質及び抵抗の不連続な面を有することなく、表裏面で異なる表面抵抗率を有する半導電性シートを得ることができる。

【0028】本発明において、ドーパントとしては、プロトン酸を好ましく用いることができる。ドーパントとして好ましいプロトン酸は、酸溶解定数  $pK_a$  値が4.8以下であるプロトン酸である。そのようなプロトン酸として、例えば、塩酸、硫酸、硝酸、リン酸、ホウフッ化水素酸、リンフッ化水素酸、過塩素酸等の無機酸のほか、酸溶解定数  $pK_a$  値が4.8以下である有機酸を挙げることができる。

【0029】本発明において用いる有機酸は、例えば、有機カルボン酸又はフェノール類であって、好ましくは、酸解離定数  $pK_a$  値が4.8以下であるものである。このような有機酸としては、脂肪族、芳香族、芳香脂肪族、脂環式等の一又は多塩基酸を含む。このような有機酸は、水酸基、ハロゲン、ニトロ基、シアノ基、アミノ基等を有していてもよい。従って、かかる有機酸の具体例として、例えば、酢酸、 $n$ -酪酸、ペンタデカフルオロオクタ酸、ペンタフルオロ酢酸、トリフルオロ酢酸、トリクロロ酢酸、ジクロロ酢酸、モノフルオロ酢酸、モノプロモ酢酸、モノクロロ酢酸、シアノ酢酸、アセチル酢酸、ニトロ酢酸、トリフェニル酢酸、ギ酸、シュウ酸、安息香酸、 $m$ -プロモ安息香酸、 $p$ -クロロ安息香酸、 $m$ -クロロ安息香酸、 $p$ -クロロ安息香酸、 $o$ -ニトロ安息香酸、2,4-ジニトロ安息香酸、3,5-ジニトロ安息香酸、ピクリン酸、 $o$ -クロロ安息香酸、 $p$ -ニトロ安息香酸、 $m$ -ニトロ安息香酸、トリメチル安息香酸、 $p$ -シアノ安息香酸、 $m$ -シアノ安息香酸、チモールブルー、サリチル酸、5-アミノサリチル酸、 $o$ -メトキシ安息香酸、1,6-ジニトロ-4-クロロフェノール、2,6-ジニトロフェノール、2,4-ジニトロフェノール、 $p$ -オキシ安息香酸、プロモフェノールブルー、マンデル酸、フタル酸、イソフタル酸、マレイン酸、フマル酸、マロン酸、酒石酸、クエン酸、乳酸、コハク酸、 $\alpha$ -アラニン、 $\beta$ -アラニン、グリシン、グリコール酸、チオグリコール酸、エチレンジアミン-N,N'

-二酢酸、エチレンジアミン-N,N,N',N'-四酢酸等を挙げることができる。

【0030】また、有機酸は、スルホン酸又は硫酸基を有するものであつてもよい。このような有機酸としては、例えば、アミノナフトールスルホン酸、メタニル酸、スルファニル酸、アリルスルホン酸、ラウリル硫酸、キシレンスルホン酸、クロロベンゼンスルホン酸、メタンスルホン酸、エタンスルホン酸、1-プロパンスルホン酸、1-ブタンスルホン酸、1-ヘキサンスルホン酸、1-ヘプタンスルホン酸、1-オクタンスルホン酸、1-ノナンスルホン酸、1-デカンスルホン酸、1-ドデカンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、ステレンスルホン酸、 $p$ -トルエンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸、エチルベンゼンスルホン酸、プロピルベンゼンスルホン酸、ブチルベンゼンスルホン酸、ペンチルベンゼンスルホン酸、ヘキシルベンゼンスルホン酸、ヘプチルベンゼンスルホン酸、オクチルベンゼンスルホン酸、ノニルベンゼンスルホン酸、デシルベンゼンスルホン酸、ウンデシルベンゼンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、ペンタデシルベンゼンスルホン酸、オクタデシルベンゼンスルホン酸、ジエチルベンゼンスルホン酸、ジプロピルベンゼンスルホン酸、ジブチルベンゼンスルホン酸、メチルナフタレンスルホン酸、エチルナフタレンスルホン酸、プロピルナフタレンスルホン酸、ブチルナフタレンスルホン酸、ペンチルナフタレンスルホン酸、ヘキシルナフタレンスルホン酸、ヘプチルナフタレンスルホン酸、オクチルナフタレンスルホン酸、ノニルナフタレンスルホン酸、デシルナフタレンスルホン酸、ウンデシルナフタレンスルホン酸、ドデシルナフタレンスルホン酸、ペンタデシルナフタレンスルホン酸、オクタデシルナフタレンスルホン酸、ジメチルナフタレンスルホン酸、ジエチルナフタレンスルホン酸、ジプロピルナフタレンスルホン酸、ジブチルナフタレンスルホン酸、ジペンチルナフタレンスルホン酸、ジヘキシルナフタレンスルホン酸、ジヘプチルナフタレンスルホン酸、ジオクチルナフタレンスルホン酸、ジノニルナフタレンスルホン酸、トリメチルナフタレンスルホン酸、トリエチルナフタレンスルホン酸、トリプロピルナフタレンスルホン酸、トリブチルナフタレンスルホン酸、カンファースルホン酸、アクリルアミド- $t$ -ブチルスルホン酸等を挙げることができる。

【0031】また、本発明においては、分子内に2つ以上のスルホン酸基を有する多官能有機スルホン酸も用いることができる。このような多官能有機スルホン酸としては、例えば、エタンジスルホン酸、プロパンジスルホン酸、ブタンジスルホン酸、ペンタンジスルホン酸、ヘキサンジスルホン酸、ヘプタンジスルホン酸、オクタンジスルホン酸、ノナンジスルホン酸、デカンジスルホン酸、ベンゼンジスルホン酸、ナフタレンジスルホン酸、トルエンジスルホン酸、エチルベンゼンジスルホン酸、

プロピルベンゼンスルホン酸、ブチルベンゼンスルホン酸、ジメチルベンゼンスルホン酸、ジエチルベンゼンスルホン酸、ジプロピルベンゼンスルホン酸、ジブチルベンゼンスルホン酸、メチルナフタレンスルホン酸、エチルナフタレンスルホン酸、プロピルナフタレンスルホン酸、ブチルナフタレンスルホン酸、ペンチルナフタレンスルホン酸、ヘキシルナフタレンスルホン酸、ヘプチルナフタレンスルホン酸、オクチルナフタレンスルホン酸、ノニルナフタレンスルホン酸、ジメチルナフタレンスルホン酸、ジエチルナフタレンスルホン酸、ジプロピルナフタレンスルホン酸、ジブチルナフタレンスルホン酸、ナフタレントリスルホン酸、ナフタレンテトラスルホン酸、アントラセンスルホン酸、アントラキノンスルホン酸、フェナントレンスルホン酸、フルオレノンスルホン酸、カルバゾールスルホン酸、ジフェニルメタンジスルホン酸、ビフェニルジスルホン酸、ターフェニルジスルホン酸、ターフェニルトリスルホン酸、ナフタレンスルホン酸-ホルマリン縮合物、フェナントレンスルホン酸-ホルマリン縮合物、アントラセンスルホン酸-ホルマリン縮合物、フルオレンスルホン酸-ホルマリン縮合物、カルバゾールスルホン酸-ホルマリン縮合物等を挙げることができる。芳香環におけるスルホン酸基の位置は任意である。

【0032】更に、本発明において、有機酸はポリマー酸であってもよい。このようなポリマー酸としては、例えば、ポリビニルスルホン酸、ポリビニル硫酸、ポリスチレンスルホン酸、スルホン化スチレン-ブタジエン共重合体、ポリアリルスルホン酸、ポリメタリルスルホン酸、ポリ-2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、ポリハロゲン化アクリル酸、ポリイソブレンスルホン酸、N-スルホアルキル化ポリアニリン、核スルホン化ポリアニリン等を挙げることができる。ナフイオン（米国デュポン社登録商標）として知られている含フッ素重合体も、ポリマー酸として好適に用いられる。

【0033】本発明においては、上記のようなプロトン酸からなるドーパントを製膜溶液に含有させる方法として、特開平 3-28229 号公報に示されるように、例えば、トリエチルアミンのような塩基性物質をドーパントと共に加える方法も、好適に用いることができる。

【0034】このようなプロトン酸は、前記一般式 (1) で表わされるポリアニリンのキノンジイミン構造のイミン窒素へのプロトン化によって、ポリアニリンを導電性とする。通常、前述したように、アニリンを溶液中で酸化重合して得られる前記一般式 (1) で表わされるキノンジイミン・フェニレンジアミン型のポリアニリンにおいては、式中、m と n の値はほぼ相等しい。

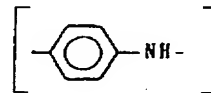
【0035】このように、キノンジイミン・フェニレンジアミン型のポリアニリンは、キノンジイミン構造を多く有するので、プロトン酸によるドーピングによって、

高導電性を有するポリアニリンを与える。

【0036】本発明においては、式

【0037】

【化 2】



【0038】で表わされるイミノ-p-フェニレン構造単位を主たる繰返し単位として有する溶剤可溶性のポリアニリン（以下、イミノ-p-フェニレン型のポリアニリンということがある。）は、上記キノンジイミン・フェニレンジアミン型のポリアニリンに比べて、種々の有機溶剤に一層よく溶解するので、上記キノンジイミン・フェニレンジアミン型のポリアニリンと共に、又は上記キノンジイミン・フェニレンジアミン型のポリアニリンに代えて、用いることができる。

【0039】このようなイミノ-p-フェニレン型のポリアニリンは、特開平 3-52929 号公報に記載されているように、前記キノンジイミン・フェニレンジアミン型のポリアニリンを還元剤にて還元することによって得ることができる。本発明においては、このようなイミノ-p-フェニレン型のポリアニリンも、N-メチルピロリドン中、30℃で測定した極限粘度  $[\eta]$  が 0.40 dl/g 以上であることが好ましい。

【0040】上記還元剤としては、フェニルヒドラジン、ヒドラジン、ヒドラジン水和物、硫酸ヒドラジン、塩酸ヒドラジン等のヒドラジン化合物、水素化リチウムアルミニウム、水素化ホウ素リチウム等の還元性水素化金属化合物等が好適に用いられる。還元反応後に残渣を生じないので、ヒドラジン水和物又はフェニルヒドラジンが還元剤として特に好ましく用いられる。

【0041】このようなイミノ-p-フェニレン型のポリアニリンを用いるときは、これを含む製膜溶液を基材上にキャストイングし、基材上に上記製膜溶液の層を形成し、加熱して、基材上に樹脂シートを形成し、加熱して、ポリアミド酸をイミド化させる際に、上記イミノ-p-フェニレン型のポリアニリンは、空気酸化によって、キノンジイミン・フェニレンジアミン型のポリアニリンとなり、製膜溶液がドーパントを含むときは、このキノンジイミン・フェニレンジアミン型のポリアニリンをドーピングして、導電性のポリアニリンを形成し、半導電性の樹脂シートを与える。

【0042】また、樹脂シートを形成した後、この樹脂シートにドーパントを接触させる方法によるときも、上述したように、樹脂シートには、キノンジイミン・フェニレンジアミン型のポリアニリンが生成しており、これがドーピングされることとなる。

【0043】本発明による半導電性樹脂シートの形状は特に限定されるものではなく、前述したように、平面的若しくは曲面を有するシート状のほか、チューブ状であ



ってもよい。また、不連続であっても、連続していてもよい。

#### 【0044】

【発明の効果】以上のように、本発明による半導電性樹脂シートは、ポリイミドと導電性ポリアニリンとのポリマーブレンドからなり、内部に抵抗値の異なる不連続性をもたず、均一な材質を有しながら、シート的一方の表面の表面抵抗率が他方の表面の表面抵抗率の少なくとも10倍であり、しかも、機械的特性にもすぐれているので、その特異な電気的性質を活かして、例えば、電池の電極材料、電磁シールド材、静電吸着用フィルム、帯電防止材、画像形成装置部品、電子デバイス等において好適に用いることができる。

#### 【0045】

【実施例】以下に参考例と共に、実施例を挙げて本発明を説明するが、本発明はこれら実施例により何ら限定されるものではない。

#### 【0046】参考例1

(アニリンの酸化重合によるドーブ状態のポリアニリンの製造) 攪拌装置、温度計及び直管アダプターを備えた10リットル容量セパラブル・フラスコに蒸留水600g、36%塩酸360ml及びアニリン400g(4.295モル)をこの順序にて仕込み、アニリンを溶解させた。別に、氷水にて冷却しながら、ビーカー中の蒸留水1493gに97%濃硫酸434g(4.295モル)を加え、混合して、硫酸水溶液を調製した。この硫酸水溶液を上記セパラブル・フラスコに加え、フラスコ全体を低温恒温槽にて-4℃まで冷却した。

【0047】次に、ビーカー中にて蒸留水2293gにペルオキシ二硫酸アンモニウム980g(4.295モル)を加え、溶解させて、酸化剤水溶液を調製した。フラスコ全体を低温恒温槽で冷却して、反応混合物の温度を-3℃以下に保持しつつ、攪拌下にアニリン塩の酸性水溶液に、チュービングポンプを用いて、直管アダプターから上記ペルオキシ二硫酸アンモニウム水溶液を1ml/分以下の割合にて徐々に滴下した。最初、無色透明の溶液は、重合の進行に伴って緑青色から黒緑色となり、次いで、黒緑色の粉末が析出した。

【0048】この粉末析出時に反応混合物において温度の上昇がみられるが、反応系内の温度を-3℃以下に抑えた。かくして、7時間を要して、ペルオキシ二硫酸アンモニウム水溶液の滴下を終了した後、更に1時間、-3℃以下の温度にて攪拌を続けた。得られた粉末を濾別し、水洗、アセトン洗浄し、室温で真空乾燥して、硫酸にてドーブされた導電性ポリアニリン430gを黒緑色の粉末として得た。

【0049】(ドーブ状態の導電性ポリアニリンのアンモニアによる脱ドーピング) 上記ドーブされた導電性ポリアニリン粉末350gを2Nアンモニア水4リットル中に加え、オートホモミキサーにて回転数5000rpm

にて5時間攪拌した。混合物は、黒緑色から青紫色に変化した。ブフナー漏斗にて粉末を濾別し、ビーカー中に攪拌しながら、蒸留水にて濾液が中性になるまで繰り返し洗浄し、続いて、濾液が無色になるまでアセトンにて洗浄した。この後、粉末を室温にて10時間真空乾燥して、黒褐色の脱ドーブされたポリアニリン粉末280gを得た。

#### 【0050】参考例2

(ポリイミド前駆体溶液Aの調製) 3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物とp-フェニレンジアミンのほぼ等モル混合物をN-メチル-2-ピロリドン溶液(濃度20重量%)中で温度20~60℃で12時間反応させて、粘度1000ポイズ(温度25℃、B型粘度計での測定値)、固定粘度2.1のポリアミド酸溶液を調製した。

【0051】(ポリイミド前駆体溶液Bの調製) ピロメリット酸二無水物と3,3',4,4'-ジアミノジフェニルエーテルのほぼ等モル混合物をN-メチル-2-ピロリドン溶液(濃度20重量%)中で温度5~20℃で10時間反応させて、粘度2000ポイズ(温度25℃、B型粘度計での測定値)、固有粘度2.5のポリアミド酸溶液を調製した。

#### 【0052】実施例1

N-メチル-2-ピロリドン180gにフェニルヒドラジン2.98gを溶解させ、次いで、参考例1にて得られたポリアニリン粉末20gをこれに溶解させて、10重量%濃度の脱ドーブ状態のポリアニリン溶液を得た。次いで、このポリアニリン溶液に参考例2にて得られたポリイミド前駆体溶液A100gを添加し、1時間攪拌して、脱ドーブ状態のポリアニリンとポリイミド前駆体とからなる製膜溶液を得た。

【0053】この製膜溶液を用いて、次のようにして製膜した。即ち、上記製膜溶液を120μmのギャップのナイフコーターを用いてガラス板上にコーティングした後、150℃で20分、200℃で20分、250℃で20分、最後に300℃で20分処理して、溶剤除去とイミド化を行なった後、ガラス板から剥離して、ポリアニリンとポリイミドとのポリマーブレンドからなる樹脂シートを得た。この樹脂シートは、脱ドーブ状態のポリアニリン50重量%とポリイミド50重量%とからなり、厚さ15μmであった。

【0054】次いで、蒸留水400gにメタンスルホン酸(ドーパント)100gを溶解させ、これにメタノール500gを加えて、ドーパント溶液を調製した。このドーパント溶液に上記樹脂シートを室温にて10分間浸漬してドーピングした。このようにして得られた半導電性樹脂シートの表裏両面の表面抵抗を測定したところ、上記製膜時に空気に露出されていたシート面(以下、シートの空気面という。)は、 $1.5 \times 10^{11} \Omega/\square$ 、ガラスに接触していた面(以下、シートの基材接触面とい



う。)は、 $1.1 \times 10^8 \Omega/\square$ であった。

#### 【0055】実施例2

実施例1と同様にして10重量%濃度の脱ドーブ状態のポリアニリン溶液200gを調製した。次いで、このポリアニリン溶液に参考例2で得られたポリイミド前駆体溶液B300gを添加し、1時間攪拌して、脱ドーブ状態のポリアニリンとポリイミド前駆体とからなる製膜溶液を得た。

【0056】この製膜溶液を用いて、次のようにして製膜した。即ち、上記製膜溶液を240 $\mu\text{m}$ のギャップのナイフコーターを用いてガラス板上にコーティングした後、実施例1と同様にして、溶剤除去とイミド化を行なった後、ガラス板より剥離して、ポリイミドと脱ドーブ状態のポリアニリンとのポリマーブレンドからなる樹脂シートを得た。この樹脂シートは、ポリアニリン25重量%とポリイミド75重量%とからなり、厚さ30 $\mu\text{m}$ であった。

【0057】次いで、実施例1と同様にして、この樹脂シートにドーピング処理を行なった。得られた半導電性樹脂シートの表面抵抗を測定したところ、空気面は、 $2.7 \times 10^{13} \Omega/\square$ 、基材接触面は、 $1.7 \times 10^9 \Omega/\square$ であった。

#### 【0058】実施例3

実施例1と同様にして、10重量%濃度の脱ドーブ状態のポリアニリン溶液200gを調製した。別に、p-トルエンスルホン酸一水和物(ドーパント)12.5gをN-メチル-2-ピロリドン113.5gに溶解して、10重量%p-トルエンスルホン酸溶液を調製した。次いで、これらの2つの溶液を混合して、ドーブ状態のポリアニリンの溶液を調製した。

【0059】この溶液に参考例2で得られたポリイミド前駆体溶液A100gを添加した後、1時間攪拌して、ドーブ状態のポリアニリンとポリイミド前駆体とからなる製膜溶液を得た。この製膜溶液を240 $\mu\text{m}$ のギャッ

プのナイフコーターでガラス板上にコーティングした後、実施例1と同様にして、溶剤除去とイミド化を行なった後、ガラス板より剥離して、ポリイミドとp-トルエンスルホン酸でドーブされたポリアニリンとからなるポリマーブレンドの樹脂シートを得た。この樹脂シートは、ドーブ状態のポリアニリン50重量%とポリイミド50重量%とからなり、厚さ25 $\mu\text{m}$ であった。

【0060】この半導電性樹脂シートの体積抵抗率を測定したところ、 $3 \times 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ であった。また、表面抵抗を測定したところ、空気面は、 $2.5 \times 10^{12} \Omega/\square$ 、基材接触面は、 $6.7 \times 10^9 \Omega/\square$ であった。

#### 【0061】実施例4

実施例1と同様にして、10重量%の脱ドーブ状態のポリアニリン溶液200gを調製した。別に、ドデシルベンゼンスルホン酸(ドーパント)21.5gをN-メチル-2-ピロリドン193.5gに溶解して、10重量%ドデシルベンゼンスルホン酸溶液を調製した。次いで、これらの2つの溶液を混合して、ドーブ状態のポリアニリンの溶液を調製した。この溶液に参考例2で得られたポリイミド前駆体溶液Aを100gを添加した後、1時間攪拌して、ドーブ状態のポリアニリンとポリイミド前駆体とからなる製膜溶液を得た。

【0062】この製膜溶液を240 $\mu\text{m}$ のギャップのナイフコーターでガラス板上にコーティングした後、実施例1と同様にして、溶剤除去とイミド化を行なった後、ガラス板より剥離して、ポリイミドとドデシルベンゼンスルホン酸でドーブされたポリアニリンとからなるポリマーブレンドの樹脂シートを得た。この樹脂シートは、ドーブ状態のポリアニリン50重量%とポリイミド50重量%とからなり、厚さ25 $\mu\text{m}$ であった。

【0063】この半導電性樹脂シートの体積抵抗率を測定したところ、 $8 \times 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ であった。また、表面抵抗を測定したところ、空気面は、 $4.6 \times 10^{12} \Omega/\square$ 、基材接触は、 $1.3 \times 10^{10} \Omega/\square$ であった。